

DERWENT-ACC-NO: 1994-308011

DERWENT-WEEK: 199438

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prod'n. of light waveguide substrate with min cracks on
substrate material and constant insertion loss of light
waveguide - by exposing material to be treated in heated
steam of heated liq. acid then soaking in heated liq.
acid

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON GLASS CO LTD[NIPG]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0024233 (February 12, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06235836 A	August 23, 1994	N/A	006	G02B 006/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06235836A	N/A	1993JP-0024233	February 12, 1993

INT-CL (IPC): C30B029/30, C30B031/04 , G02B006/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06235836A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises (a) exposing a material to be treated contg. a substrate material comprising an electro-optical crystal in heated steam of a heated liq. acid; and (b) soaking the material to be treated in the heated liq. acid.

The heated liq. acid comprises pref. an acid melted soln. having a solid at room temp. and an acid heated substance having liq. at room temp. Acid having the solid at room temp. comprises pref. benzoic acid and acid having the liq. at room temp. pref. comprises phosphoric acid, pyrophosphoric acid, phosphorous acid, or nonanoic acid.

USE/ADVANTAGE - The method produces the light waveguide on a substrate comprising an electro-optical crystal, including lithium niobate by proton exchange method. In applying proton exchange treatment to the substrate material, less cracks are generated on the substrate material. The insertion loss of the light waveguide becomes constant. The result stably produces the light waveguide having stable quality.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: PRODUCE LIGHT WAVEGUIDE SUBSTRATE MINIMUM CRACK
SUBSTRATE MATERIAL

CONSTANT INSERT LOSS LIGHT WAVEGUIDE EXPOSE MATERIAL
TREAT HEAT

STEAM HEAT LIQUID ACID SOAK HEAT LIQUID ACID

DERWENT-CLASS: L03 P81 V07

CPI-CODES: L03-G02;

EPI-CODES: V07-F01A5; V07-K01A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1711U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-140428

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-242221

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-235836

(43)公開日 平成 6年(1994) 8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12	M	8106-2K		
C 3 0 B 29/30	A	8216-4G		
31/04		8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-24233

(22)出願日 平成 5年(1993) 2月12日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号

(72)発明者 川口 竜生

愛知県名古屋市天白区表山 3 丁目 150 番 地

(72)発明者 今枝 美能留

愛知県名古屋市中区栄 5 丁目 10 番 23 号 ラ

メゾン翠山1102号

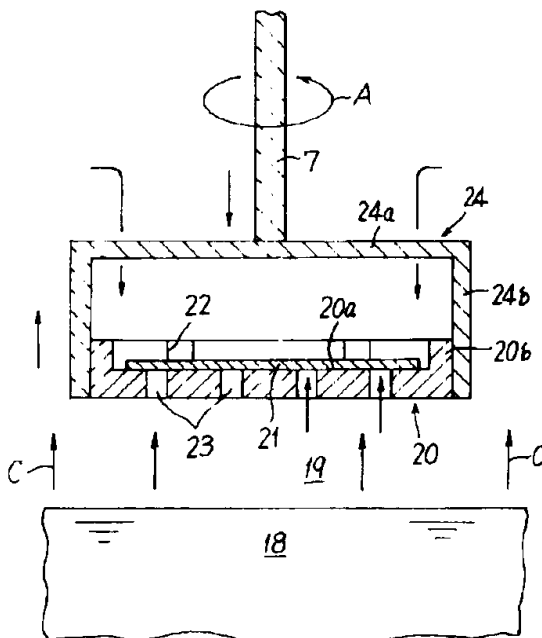
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 5 名)

(54)【発明の名称】 光導波路基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 電気光学結晶からなる基板材料を含む被処理材を、加熱された液状の酸中に浸漬することによって、基板材料に光導波路を形成するに際し、プロトン交換工程において基板材料にクラックが発生するのを防止して基板の歩留を向上させ、かつ一定した品質の光導波路を安定して製造できるようにすることである

【構成】 安息香酸溶液18のような、加熱された液状の酸中に被処理材21を浸漬するのに先立って、酸の加熱蒸気の中に被処理材21を曝露させる。被処理材21は酸の蒸気によって加熱され、被処理材21の表面が液状の酸で濡れる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気光学結晶からなる基板材料を含む被処理材を、加熱された液状の酸中に浸漬することによって前記基板材料に光導波路を形成する。光導波路基板の製造方法であって、前記酸中に前記被処理材を浸漬するの

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニオブ酸リチウム等の電気光学結晶からなる基板（いわゆるプロトン交換法によって光導波路を形成するための方法）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)単結晶が、オプトエレクトロニクス材料として期待されている。ニオブ酸リチウム単結晶からなる基板材料に光導波路を形成する方法としては、現在、チタン拡散法とプロトン交換法とが実用的である。

【0003】こうしたプロトン交換法の代表例では、安息香酸(C₆H₅COOH)の溶融液に上記基板材料を入れることで、H⁺とLi⁺とのイオン交換を起こさせ、この基板表面にH₂LiNbO₄からなる高屈折率層を形成する。次いで、この基板を高温でアニールし、プロトンの結晶内への拡散を促進する。こうして得た光導波路基板は、各種の光部品への応用が期待されている。

【0004】ここで安息香酸の融点は121°Cであり、沸点は大気圧で250°Cである。そして、具体的には、安息香酸をガラス容器中で溶融させ、ニオブ酸リチウムからなる基板材料を溶融液中に浸漬し、例えば195°C程度でプロトン交換する。この段階では、ステップ状の屈折率分布を有する光導波路が形成される。次いで、基板をアニールし、プロトンの結晶内拡散を促進する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のプロトン交換法の欠点として、プロトン交換源である安息香酸の蒸気量が多く、光導波路を形成する際に工程の制御が非常に難しい。特に重大な問題として、溶融液から基板を引き上げたときに基板にクラックが発生していることが多く、基板の歩留が低い。しかも、三次元光導波路を形成した場合、光の挿入損失に相当バラツキがあり、一定した品質の光導波路を安定して製造することができなかった。

【0006】本発明の課題は、プロトン交換工程において基板材料にクラックが発生するのを防止して基板の歩留を向上させ、かつ一定した品質の光導波路を安定して製造できるようにすることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、電気光学結晶からなる基板材料を含む被処理材を、加熱された液状の

2

酸中に浸漬することによって前記基板材料に光導波路を形成する。光導波路基板の製造方法であって、前記酸中に前記被処理材を浸漬するの

【0008】

【作用】本発明者は、上記したような基板材料のクラックと、挿入損失のバラツキや増大の原因について、製造工程の全般に亘って詳しく検討した。この結果、基板材料を安息香酸溶融液中に浸漬する段階で、これを溶融液中に投入する方法に問題があると考えた。そして、基板材料を溶融液中に浸漬するに先立って、溶融液の上に基板材料を所定時間固定し、安息香酸の蒸気の中にこれを曝してみた。すると、基板材料にクラックが発生しにくくなり、かつ最終的に光導波路の挿入損失もほぼ一定してゐることが判明した。

【0009】こうした効果の得られる原因としては、おそらく、安息香酸の蒸気中に基板材料を曝すことで基板材料が加熱され、溶融液中に投入する際の熱衝撃が緩和されるからであり、これによってクラックが防止される。しかも、熱衝撃によって基板材料の表面付近に格子歪み等が生じ、この部分でプロトン交換が周開にくらべて阻害されていたものと考えられる。

【0010】また、基板材料の表面が安息香酸の蒸気で濡れることによって、表面の水滴などの悪影響がなくなり、プロトン交換が表面で均一に生ずるものと考えられる。更に、基板表面に凝縮した安息香酸によって、徐々にプロトン交換が進行し、これにより溶融液中に投入したときに、急激な反応が防止されるものと考えられる。

【0011】以上、安息香酸の溶融液をプロトン交換源として用いる場合について説明したが、他のプロトン交換源においてもほぼ同様の作用効果が得られた。

【0012】

【実施例】まず、本発明の態様について更に述べる。加熱された液状の酸には、室温で固体の酸の溶融液と、室温で液体の酸の加熱物とが含まれる。室温で固体の酸としては、安息香酸を例示できる。室温で液体の酸としては、リン酸、ピロリン酸、亜リン酸、コハク酸を例示できる。

【0013】本発明においては、プロトン交換処理を行う被処理材は、電気光学結晶からなる基板材料を含む。この際、スラブ光導波路を形成する場合には、被処理材として基板材料を酸中に浸漬する。三次元光導波路を形成する場合には、基板材料の表面に、光導波路パターンに沿った開口を有するマフスキング層を設け、これを被処理材とする。

【0014】酸の加熱蒸気中に被処理材を固定する時間は、被処理材の熱容量や酸の加熱温度によって異なる。また、好ましくは、密閉容器内で酸の加熱蒸気を還流（リフラックス）させ、密閉容器内で加熱蒸気が常に循

環するようにしておく。

【0015】被処理材の形態は種々変更できる。一つの方法としては、平面的にみて略長方形のチップ状の基板材料を、本発明に従って処理できる。また、ウェハー形状の基板材料を、本発明に従って処理することができる。いずれも、スラブ光導波路を形成する場合には、各基板材料を酸中に浸漬する。

【0016】上記したウェハー形状の基板材料に三次元光導波路を形成する場合には、次のようにする。まず、基板材料の表面にマスキング層を設け、マスキング層の表面にフォトレジスト層を設け、光導波路に対応する平面的パターンの開口をフォトレジスト層に設ける。この際、例えばマッハツエンゲル型や直線状のパターンを多数形成する。

【0017】次いで、マスキング層をエッチングし、フォトレジスト層を除去して、被処理材を得る。次いで、基板材料の露出部分を酸に接触させることで、基板材料に三次元光導波路を形成する。こうして得たウェハーから、多数のチップ状の光導波路基板を切り出す。

【0018】上記したチップ状の基板材料に三次元光導波路を形成する場合も、まず基板材料の表面にマスキング層を設け、マスキング層の表面にフォトレジスト層を設け、例えば略Y字状、略I字状などのパターンの開口をフォトレジスト層に設ける。この後は、ほぼ上記のように処理する。

【0019】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

(実験1) X面カットした厚さ1mmの、ニオク酸リチウム単結晶からなるウェハー状の基板材料に、抵抗加熱及び真空蒸着によってアルミニウム膜を形成した。アルミニウム膜の表面にフォトレジスト層を設け、露光によってフォトレジスト層に開口を設け、アルミニウム膜をエッチングし、フォトレジスト層を除去した。この状態で、基板材料の表面には、多数の直線状導波路のパターンがアルミニウム膜によって形成されている。

【0020】こうして得た被処理材を用い、図1に模式的に示す装置を用いてフロン交換を行った。丸底のガラス製容器10を反応容器として用いた。本例では、ガラス製容器10の寸法を、直径120mm、高さ130mmの丸底形状とした。ガラス製容器10の上にガラス製の蓋8をかぶせ、容器10の内側を密閉した。蓋8には、筒状の突起8a、8b、8cが設けられる。突起8bにはコンデンサー9が取り付けられ、突起8cの開口は、シリコン栓で密封されている。

【0021】テフロン等の耐蝕性材料からなるシャフト7が、突起8aの開口を通して容器10内に挿入され、シャフト7の上端がモーター11の回転軸に連結されている。シャフト7と突起8aの開口との間は、テフロン等からなるシール部材によってシールされている。

【0022】容器10中に油14が収容され、加熱装置

15の投げ込みヒーター15aが油14中に投入されている。容器10の下部が油14中に浸漬されている。

【0023】シャフト7の下端には棒24が取り付けられ、棒24の下端に受け皿20が取り付けられている。図2(a)はこの受け皿20を示す平面図であり、図2(b)は受け皿20の正面図である。

【0024】受け皿20の平面的輪郭は略円形であり、円形の底面20aを開むように、円弧状の側壁20bが設けられている。本例では、4箇所に切り欠き20cが形成されており、切り欠き20cは底面20aよりも深くなっている。底面20aに所定個数の円形貫通孔20dが設けられている。本例では、底面20aの寸法を、例えば直径100mmとし、円形貫通孔20dの直径を4mmとし、底面20aに被処理材21を載せた。ただし、図2(c)においては、被処理材21を図示省略した。

【0025】図3の断面図に示すように、シャフト7の下端には、棒24の平板状の基部24aが固定され、基部24aの両端に、平板状の腕部24bがそれぞれ設けられている。相対向する一対の腕部24bに、受け皿20が挟まれ、ボルト等によって固定されている。

【0026】フロン交換を行う際には、本実施例では、安息香酸750gを容器10内に投入し、油14の温度を195℃まで上昇させ、安息香酸を完全に溶融させる。この溶融液18内で受け皿20、棒24を回転させながら約2時間放置し、溶融液18の温度を均一化する。この間、容器10の全体を保温し、コンデンサー9内で矢印Bのように冷却水を循環させ、安息香酸が定常的に還流(リフラックス)するようにする。こうした装置であれば、安息香酸の蒸気による液量の減少はほとんどなく、常圧で長時間、フロン交換工程を実施することかできる。

【0027】前記したようにフォトレジスト層を除去した後の被処理材21を、アセトン、イソプロピルアルコール、純水で超音波洗浄する。シャフト7を上昇させ、受け皿20が蓋8の内側に位置するようにする。容器10と蓋8との間にテフロン製の仕切り板を挟み、容器10と蓋8との内側空間を分離する。蓋8を持ち上げ、受け皿20の上に被処理材21を乗せる。このとき、容器10には、テフロン製の仕切り板によって蓋がされているので、安息香酸の蒸気は密閉されたままである。そして、蓋8を閉め、テフロン製の仕切り板を引き抜き、受け皿20を安息香酸の蒸気に触れさせる。

【0028】このときには、図3に示すように、安息香酸の蒸気は容器10内で矢印Bのように還流している。そして、被処理材21を受け皿20に載せた直後には、安息香酸蒸気が被処理材21の表面で冷えて固化し、アルミニウム膜の表面が白くなった。しかし、やがて安息香酸蒸気で被処理材21が徐々に加熱され、表面で固化した安息香酸の膜が溶けた。この状態で、被処理材の温度は、安息香酸の融点(121℃)以上になっているものと考えられ

る。本実施例においては、このように安息香酸の膜が完全に溶解するまで、予熱を行った。そして、シャフト7をゆっくりと下降させ、受け皿20を溶融液18中に浸漬する。

【0029】一方、比較例では、被処理材21を受け皿20に載せた後、すぐに受け皿20を下降させ、被処理材21を溶融液18中に浸漬した。

【0030】次いで、19.5℃で20分間プロトン交換を行う。このとき、シャフト7（受け皿20）は回転させる。プロトン交換が終了した後、シャフト7を上昇させ、受け皿20を溶融液18から取り出し、空間19に位置させる。このとき、受け皿20に残った溶融液は、円形貫通孔23から流れ落ちる。

【0031】そして、シャフト7を矢印Aのように回転させ、被処理材21の表面に付着した溶融液を、遠心力によって側壁20bの方向へと飛散させ、除去した。

【0032】そして、前記したものと全く逆の手順に従い、テフロン製の仕切り板を用いて、容器10内からウエハーを取り出す。このウエハーを、エタノール、アセトン、イソプロピルアルコール、純水で超音波洗浄する。次いで通常のエッチング技術によりアルミニウム膜を除去する。

【0033】次いで、H₂の単結晶内での拡散を促進し、低損失の安定な光導波路を得るため、このウエハーをアニールした。具体的には、ガラス製シャーレの中央部に白金ワイヤー製の治具を設置し、この治具の上にウエハーを載せ、基板がガラスに触れないようにし、ガラス製の蓋をする。このシャーレを電気炉内に入れ、室温から340℃まで100℃/分で昇温し、340℃で7時間保持した。次いで自然放冷して100℃以下とし、ウエハーを取り出した。

【0034】340℃で温度を保持した間は、電気炉内の温度分布は、シャーレを収容した空間の範囲内では均一であることを、電気炉内の各所に取り付けた熱電対で確認した。また、340℃で温度を保持した間の温度変動は0.5℃となるように制御した。

【0035】アニール後のウエハー、ウエハーを切断し、ウエハー1枚当たり10個の、チップ状の光導波路基板を切り出した。この表面には、直線状の光導波路が研削されている。次いで光導波路の端面を高速ラップ、ミカミカルポリッシングによって、光学研磨する。次いで、端面を光学研磨した光導波路基板を通常の光学系にセットし、挿入損失を評価した。また、ウエハーについて、クラックの発生の有無を確認した。

【0036】本発明の実施例、比較例について、それぞれ5枚のウエハーを製造し、上記の実験を行った。この結果、本発明の実施例においては、5枚のウエハーすべてにおいて、クラックが発生していなかった。そして、これらのウエハーから計50個の光導波路基板を切り出したところ、挿入損失の分布は、表1に示すようであった。

た。

【0037】

【表1】

挿入損失 [dB]	個数
3.0 以下	0
3.1 ~ 3.5	1
3.6 ~ 4.0	15
4.1 ~ 4.5	20
4.6 ~ 5.0	9
5.1 ~ 5.5	3
5.5 ~ 6.0	2
6.0 以上	0

【0038】これに対し、比較例のウエハーにおいては、いずれもクラックが発生していたため、光導波路基板の挿入損失を測定することができなかった。

【0039】（実験2）被処理材21として、10mm×35mmの寸法の略長方形形状のチップ状の基板材料を用い、この表面に直線状のパターンを設けた。他は全く実験1と同様にして、チップ状の光導波路基板を製造した。この際、本発明の実施例及び比較例のそれぞれについて、6個毎の試料を作成し、クラックの有無及び挿入損失を測定した。本発明の実施例の結果を表2に示し、比較例の結果を表3に示す。

【0040】

【表2】

試料番号	クラック等の発生	挿入損失 [dB]
1	無し	4.2
2	無し	4.0
3	無し	4.3
4	無し	4.2
5	無し	4.6
6	無し	4.0

【0041】

【表3】

試料番号	クラック等の発生	挿入損失 (dB)
7	有り	—
8	無し	5.9
9	無し	7.7
10	有り	—
11	有り	—
12	無し	4.9

【0042】以上の結果から解るように、被処理材21を空間19で蒸気に曝した本発明の実施例では、クラックが発生せず、挿入損失も 4.0～4.6 dBの範囲である。また、本発明の実施例では、2 mWの出射光パワーにおいても、光学損傷が発生しなかった。

【0043】これに対し、比較例では、3個の試料でクラックが発生した。また、クラックが発生しなかった試料番号8、9、12においても、挿入損失に大きなバラツ

キがあった。

【0044】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、基板材料をプロトン交換処理するのに際し、基板材料にクラックが発生しにくくなり、かつ最終的に光導波路の挿入損失もほぼ一定となり、品質の安定した光導波路を安定して製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プロトン交換用の装置を示す模式図である。

10 【図2】(a)は受け皿20を示す平面図であり、(b)は受け皿20を示す正面図である。

【図3】受け皿20内の被処理材21を安息香酸の蒸気に曝している状態を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

10 容器

18 安息香酸の熔融液

20 受け皿

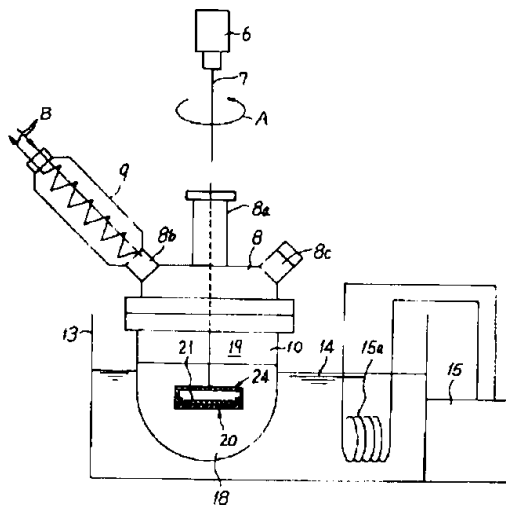
21 被処理材

23 円形貫通孔

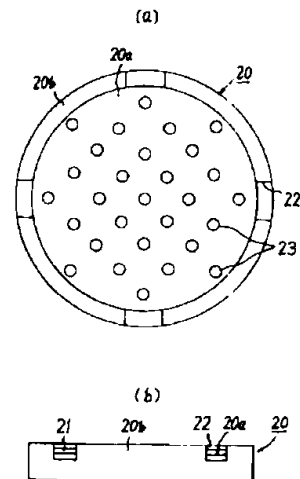
20 A シャフトの回転方向

C 安息香酸の蒸気

【図1】



【図2】



【図3】

